

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-195524

(43)Date of publication of application : 14.07.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/68

H01M 4/74

H01M 10/12

(21)Application number : 10-367088

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.12.1998

(72)Inventor : MUROCHI SHOZO

HORIE SHOJI

(54) SEALED LEAD-ACID BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide excellent high rate discharge characteristics, overdischarging characteristics, and high temperature life characteristics by forming a grid of a positive electrode of a lead-acid battery in which only the lower part of an electrode group is immersed in an electrolyte with an expanded grid made of a rolled body of a Pb-Ca-Sn-based alloy having a Pb-Sn- based alloy layer on the surface.

SOLUTION: A cast slab of a Pb-Ca-Sn-based alloy containing 1.8 wt.% or less Sn is formed, and a Pb-Sn-based alloy layer containing 1.8 wt.% or more Sn is formed on the cast slab by thermal splaying for example. The cast slab is cold rolled to obtain a rolled body. The rolled body is expanded to form a grid, active material paste prepared by kneading lead, lead sulfide, and dilute sulfuric acid is filled in the grid to form a positive plate. The positive plate, a negative plate, and a glass mat separator are assembled to form an electrode group. The electrode group is put in a container, and an electrolyte is poured so that the lower part of the electrode group is immersed in the electrolyte and the upper part is exposed from the electrolyte.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-195524
(P2000-195524A)

(43) 公開日 平成12年7月14日 (2000. 7. 14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
H 0 1 M 4/68		H 0 1 M 4/68	Z 5 H 0 1 7
4/74		4/74	B 5 H 0 2 8
10/12		10/12	Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-367088

(22) 出願日 平成10年12月24日 (1998. 12. 24)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 室地 省三

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 堀江 章二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

Fターム (参考) 5H017 AA01 CC05 DD05 EE03 HH01
5H028 AA01 AA05 CC05 EE01 HH01

(54) 【発明の名称】 密閉形鉛蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 高率放電特性を考慮して極板下部を電解液に浸漬した構成の密閉形鉛蓄電池において、優れた過放電特性および高温寿命特性を得る。

【解決手段】 極板下部が電解液に浸漬された構成の密閉形鉛蓄電池において、正極格子体として、その表面に Pb-Sn 系合金層を備えた Pb-Ca-Sn 合金の圧延体からなるエキスパンド格子体を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極板と負極板およびセパレータとからなる極板群の下部のみを電解液中に浸漬した密閉形鉛蓄電池において、前記正極板は Pb-Sn 系合金層を表面に形成した Pb-Ca-Sn 系合金の圧延体からなるエキ

10 スパンド格子体を備えたことを特徴とする密閉形鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は密閉形鉛蓄電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、自動車用の鉛蓄電池においても密閉形の鉛蓄電池が使用されるようになってきている。密閉形鉛蓄電池は電解液の減液が極めて少なく保守点検上有利であるとともに、充電中に酸霧を発生しないために車両設計上、電池の設置位置の自由度が大きい等の利点がある。一般に密閉形鉛蓄電池は電池内部で発生した酸素ガスを負極活物質で吸収させることを目的として電解液量を遊離しない程度に制限している。

【0003】 一方、自動車用鉛蓄電池はエンジン始動性の観点から高率放電特性が要求される。高率放電での放電反応は、電解液中の硫酸イオンの活物質への拡散によって支配されるために密閉形鉛蓄電池のように電解液量を制限した構成の鉛蓄電池は高率放電特性に劣るのが一般的であった。このような密閉形鉛蓄電池の高率放電特性を改善することを目的として、例えば特開昭 62-122076 号公報には極板群の下部のみを電解液中に浸漬させた構成とするとともに、極板に充填された活物質が上下方向に連続した構成とすることが開示されている。そしてこのような構成にすることにより、電解液をより活物質に補給されやすくして高率放電特性を改善させている。しかしながら前記のような構成においては、電解液分布の上下での差が生じていた。このような密閉形鉛蓄電池で充放電をくり返した場合や過放電した場合には、電解液分布が少ない正極板上部の硫酸濃度が低下することにより電解液の pH が上昇し、格子体と活物質界面に不働態層が形成される。他方、極板の下部は電解液に浸漬されているために格子体は常に硫酸と接触することによって酸化腐食を受ける。特に自動車用鉛蓄電池のように極めて高率で放電されるとともに高温雰囲気下で充電する場合には、格子体の酸化腐食が進行しやすい。

【0004】 このように高率放電特性を考慮して極板下部を電解液中に浸漬した密閉形鉛蓄電池の正極板におい

質界面の不働態層の形成、電解液中に浸漬されている極板下部では格子体の酸化腐食という異なった技術課題があり、いずれの現象とも蓄電池の容量低下を引き起こす原因となっていた。

【0005】 従来から格子体と活物質間の不働態層の形成を抑制する目的で、Pb-Sn-Ca 系格子合金中の Sn の含有量が注目される。これを従来からの鑄造格子体に適用した場合、Sn 量を順次増加させてゆくと Pb-Sn-Ca 合金の鑄造組織は結晶粒界が極めて顕著に形成され、この結晶粒界近傍には Sn を極めて高濃度に含有する相が形成される。このような組織を有する鑄造格子体を正極格子体に用いた場合、前記した不働態層の形成は抑制されるものの、特に電解液が豊富に存在して常に格子体と硫酸とが接していると格子体の結晶粒界に沿った腐食が進行することがある。また、このような腐食は常温程度の雰囲気温度では特に顕著ではないが、自動車用電池のように 40～80℃といった高温雰囲気下で特に極めて高率放電で使用される場合には、急速に腐食が進行することがフィールド試験で明らかになってきた。

【0006】 一方、鑄造格子体と異なり、エキスパンド格子体は圧延組織を有する。圧延組織は結晶粒界が顕著に形成されず、一部アモルファス様の組織を呈する。そして圧延組織中の Sn は鑄造組織に比べて均一に分布している。また、圧延組織は鑄造組織で発生するような結晶粒界腐食は殆ど進行しないことから、豊富な硫酸が存在した状態で、かつ高温雰囲気下で受ける格子体の腐食を抑制することが可能である。

【0007】 圧延体を用いたエキスパンド格子体は圧延体にスリットを入れることにより形成された格子骨を展開伸長するものである。その圧延体の特性として伸び率を確保するとともに、引っ張り強度もある程度以下とすることが必要である。鉛合金中の Sn 量を増加させる場合には通常、鉛合金の引っ張り強度は増加し、伸び率は減少する。前記したような極板上部での格子体と活物質界面での不働態層の形成を抑制するのに必要な 1.8 重量%以上の Sn 量においては、エキスパンド加工に適した引っ張り強度および伸び率が得られず、エキスパンド格子体の骨切れや格子骨結節部のクラックが発生し、かえって使用寿命が低下する場合があった。しかしながらこのような骨切れやクラックの発生を抑制する目的で Sn の濃度を 1.6 重量%以下とした場合、前記した不働態層の形成に対してこれを抑制する効果が得られていなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は前記したような高率放電特性を向上させるために極板群の下部のみが電解液中に浸漬させた構成の密閉形鉛蓄電池において、過放電時に発生する電解液から露出した正極格子体上部での格子体と活物質界面の不働態層形成による容量回復

率の低下を抑制する効果と、高温使用時における電解液に浸漬された正極格子体下部の腐食ならびにこの腐食による使用寿命の低下を抑制する効果を備えた密閉形鉛蓄電池を、その取り扱い上の利点を損なわずに実現することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記の課題を解決するために、本発明は正極板と負極板およびセパレータとからなる極板群の下部のみを電解液中に浸漬した密閉形鉛蓄電池において、正極の格子体をPb-Sn系合金層を表面に設けたPb-Ca-Sn系合金の圧延体からなるエキスパンド格子体とし、そして好ましくはPb-Sn系合金層中のSn量を1.8重量%以上とするとともに正極格子体の母材であるPb-Ca-Sn系合金のSn量を1.6重量%以下としたものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について以下に説明する。

【0011】まず、Sn量が1.6重量%以下のPb-Ca-Sn系合金の鋳造スラブを形成する。この鋳造スラブ上に1.8重量%以上のSn量を含有するPb-Sn系合金層を溶射等により形成する。この鋳造スラブを冷間圧延して圧延体を得る。この圧延体をエキスパンド*

*加工して格子体とし、従来からの鉛および鉛酸化物の混合粉体（鉛粉）と水および希硫酸で混練した活物質ペーストを充填して正極板とする。この正極板と常法による負極板およびガラスマットセパレータとを組み合わせて極板群とする。この極板群を電槽に挿入して蓋を接合し、希硫酸を主体とする電解液を蓋に設けた注液口より注液し、電槽化成する。その後、注液口から余剰の電解液を抜き出して極板群の下部が電解液に浸漬され、極板群の上部が電解液より露出するように構成する。電解液面を極板面のどの位置とするかは酸素ガス吸収反応の程度によって決定される。また、Pb-Ca-Sn系もしくはPb-Sn系合金はBi, Al, Ag, Sb, Ni, Fe, Asといった不純物を0.00001~0.01重量%程度の少量を含むことは性能上差し支えない。

【0012】

【実施例】（予備実験1）まず、以下のような予備実験を行い、格子体中のSnの濃度が過放電特性に及ぼす影響を調査した。表1に示す構成でSnの濃度を変化させた鋳造格子体とエキスパンド格子体とを作製した。

【0013】

【表1】

格子記号	種別	格子体合金の組成
C1	鋳造格子体	Pb-0.06重量%Ca-0.6重量%Sn
C2	同上	Pb-0.06重量%Ca-1.2重量%Sn
C3	同上	Pb-0.06重量%Ca-1.6重量%Sn
C4	同上	Pb-0.06重量%Ca-1.8重量%Sn
C5	同上	Pb-0.06重量%Ca-2.0重量%Sn
C6	同上	Pb-0.06重量%Ca-2.2重量%Sn
E1	エキスパンド格子体	Pb-0.06重量%Ca-0.6重量%Sn
E2	同上	Pb-0.06重量%Ca-1.2重量%Sn
E3	同上	Pb-0.06重量%Ca-1.6重量%Sn
E4	同上	Pb-0.06重量%Ca-1.8重量%Sn
E5	同上	Pb-0.06重量%Ca-2.0重量%Sn
E6	同上	Pb-0.06重量%Ca-2.2重量%Sn

【0014】表1に示した構成の格子体に鉛および鉛酸化物（一酸化鉛と鉛丹との混合物）の混合粉体を水および希硫酸で混練した活物質ペーストを充填し、熟成乾燥して正極板を作製した。活物質の充填量、極板寸法、厚みは鋳造格子体とエキスパンド格子体とで同一となるよう作製した。この正極板5枚と常法による負極板6枚とをガラスマットセパレータと組み合わせて極板群を構成した。この極板群をもちいて12V48Ahの自動車用の密閉形鉛蓄電池を作製した。なお、電解液面は正極板の高さ寸法100mmに対して正極板の底部から高さ方向へ20mmの部分が電解液中に浸漬されるように構成

した。これらの密閉形鉛蓄電池の過放電特性評価を行った。過放電特性評価試験は以下の条件とした。まず、完全充電状態の試験電池を25℃中で300A（終止電圧7.2V）放電した後（放電1）、40℃中で2.5Ωの定抵抗負荷放電を1ヶ月行う。その後25℃中で14.7V（最大電流25A）で12時間定電圧充電後、25℃中で300A（終止電圧9.6V）で放電を行った（放電2）。この放電2での放電持続時間の放電1での放電時間に対する比率を過放電後の容量回復率（%）とした。この結果を図1に示す。図1に示した結果から鋳造格子体、エキスパンド格子体を用いた電池ともSn

の濃度が 1.8 重量%以上の領域で良好な過放電特性を示すことがわかる。これは Sn により正極格子体と活物質界面での不働態層の形成が抑制されたことによると考えられる。

【0015】（予備実験 2）次にエキスパンド加工する上で適切な格子合金中の Sn の濃度を確認するために、予備実験 1 で作製したエキスパンド格子体 E1, E2, E3, E4, E5 および E6 についてエキスパンド加工後の格子骨切れおよび格子骨結節部でのクラックの発生率を調査した。その結果を図 2 に示す。図 2 に示した結果から Sn の濃度を 1.6 重量%を超えて増加させると格子骨切れおよび格子骨結節部でのクラック発生率が顕著に増加することが確認できた。格子骨切れ、格子骨結節部でのクラックは正極格子体において腐食の原因となり、使用寿命の低下を引き起こすと考えられる。

【0016】（実施例）本発明による密閉形鉛蓄電池の正極格子体として以下のような格子体を作製した。本発明の格子体 A は Pb-0.06 重量%Ca-0.6 重量%Sn 合金を母材とするエキスパンド格子体の表面に Pb-1.8 重量%Sn 合金層を形成したものである。実

際の工程上は格子母材合金のスラブ表面に Pb-1.8 重量%Sn 合金層を重ね合わせて同時圧延するか、もしくはあらかじめスラブ表面に Pb-1.8 重量%Sn 合金層を転写あるいは溶射等の手段により形成したものを圧延する等の手段がとられる。いずれにせよこれら 2 種の合金を緊密に密着させる必要から同時圧延する工程を経ることが好ましい。本発明の格子体 B は格子母材合金を Pb-0.06 重量%Ca-1.6 重量%Sn 合金としたものである。そして比較例として格子母材合金を Pb-0.06 重量%Ca-1.8 重量%Sn とした格子体 D を作製した。これらの格子体 A, B, D と予備実験 1 で作製した格子体 C1, C3, C4, E1, E3 および E4 を正極格子体として用い、予備実験 1 で作製した電池と同様に 12V48Ah の自動車用密閉形鉛蓄電池を作製した。予備実験 1 では電解液面を極板下部から 20mm の位置としたが、本実施例では比較のために極板下部が電解液に浸漬しない構成の電池も作製した。これらの電池の構成を表 2 に示す。

【0017】

【表 2】

電池 記号	正極格子体	電解液面
1	A:Pb-0.06重量%Ca-0.6重量%Sn エキスパンド格子母材表面上に Pb-1.8重量%Sn層を形成	100mmの高さの極板の 下部20mmのみを 電解液中に浸漬する
2	B:Pb-0.06重量%Ca-1.6重量%Sn エキスパンド格子母材表面上に Pb-1.8重量%Sn層を形成	同上
3	D:Pb-0.06重量%Ca-1.8重量%Sn エキスパンド格子母材表面上に Pb-1.8重量%Sn層を形成	同上
4	C1:Pb-0.06重量%Ca-0.6重量%Sn 鋳造格子体	同上
5	C3:Pb-0.06重量%Ca-1.6重量%Sn 鋳造格子体	同上
6	C4:Pb-0.06重量%Ca-1.8重量%Sn 鋳造格子体	同上
7	E1:Pb-0.06重量%Ca-0.6重量%Sn エキスパンド格子体	同上
8	E3:Pb-0.06重量%Ca-1.6重量%Sn エキスパンド格子体	同上
9	E4:Pb-0.06重量%Ca-1.8重量%Sn エキスパンド格子体	同上
10	A:Pb-0.06重量%Ca-0.6重量%Sn エキスパンド格子母材表面上に Pb-1.8重量%Sn層を形成	遊離電解液がなく極板 で電解液中に浸漬する 部分なし
11	B:Pb-0.06重量%Ca-1.6重量%Sn エキスパンド格子母材表面上に Pb-1.8重量%Sn層を形成	同上
12	D:Pb-0.06重量%Ca-1.8重量%Sn エキスパンド格子母材表面上に Pb-1.8重量%Sn層を形成	同上
13	C1:Pb-0.06重量%Ca-0.6重量%Sn 鋳造格子体	同上
14	C3:Pb-0.06重量%Ca-1.6重量%Sn 鋳造格子体	同上
15	C4:Pb-0.06重量%Ca-1.8重量%Sn 鋳造格子体	同上
16	E1:Pb-0.06重量%Ca-0.6重量%Sn エキスパンド格子体	同上
17	E3:Pb-0.06重量%Ca-1.6重量%Sn エキスパンド格子体	同上
18	E4:Pb-0.06重量%Ca-1.8重量%Sn エキスパンド格子体	同上

【0018】表2に示した電池1～18について低温での高率放電特性、過放電特性および高温寿命特性試験を行った。高率放電特性は-15℃中で300A定電流放電（終止電圧7.2V）したときの放電持続時間を測定することにより評価した。過放電特性については予備実験1と同じ条件で過放電後の容量回復率を求めた。高温

寿命特性についてはJIS D5301で規定されている軽負荷寿命試験を75℃の気相中で行うことにより評価した。これらの試験結果を表3に示す。

【0019】

【表3】

電池記号	高率放電 持続時間(分)	過放電後の容量 回復率(%)	高温寿命 サイクル数(回)	備考
1	2.32	94	3900	本発明例
2	2.25	97	4100	好ましい本発明例
3	2.27	95	3000	比較例
4	2.31	40	1900	同上
5	2.28	80	2200	同上
6	2.21	95	1700	同上
7	2.32	34	3700	同上
8	2.25	78	3800	同上
9	2.28	95	2900	同上
10	1.72	90	3700	同上
11	1.74	92	3900	同上
12	1.69	90	2800	同上
13	1.75	32	2800	従来例
14	1.71	72	2900	同上
15	1.68	94	3100	同上
16	1.71	30	3400	同上
17	1.65	74	3700	同上
18	1.63	90	2600	同上

【0020】表3に示した結果から全高さが100mmの極板の下部20mmを電解液に浸漬した構成により高率放電特性が向上することがわかる。過放電特性については極板の下部20mmを電解液に浸漬させた構成とした方が遊離の電解液がない場合に比較して過放電後の回復率も向上している。また格子体合金中のSn量が1.8重量%以上の構成およびエキスパンド格子体表面上にPb-1.8重量%Sn層を形成した格子体を用いた電池1, 2, 3, 6, 9, 10, 11, 12, 15および18は予備実験1と同様良好な過放電特性が得られた。高温寿命特性に関して全高さが100mmの極板の下部20mmを電解液に浸漬した構成で正極格子体として製造格子体を用いた電池4, 5, 6に関して寿命が短かった。これらの電池4, 5, 6は特に極板の下部に対応した正極格子体の腐食が顕著であり、中でもSnの濃度を1.8重量%とした電池6に関しては格子体の粒界腐食により殆ど原形を留めていなかった。一方、本発明例の電池1, 2に関しては良好な高温寿命特性が得られた。しかしながら格子母材のSnの濃度を1.8重量%とした電池3については電池1, 2に比較して短寿命であった。この電池を分解調査したところ、格子骨結節部が腐食を受けて格子の導電性が著しく低下していた。こ

れは予備実験2でも確認できたようにSnを増加させたことによる合金強度の上昇、伸びの低下によってエキスパンド加工時に格子骨結節部に発生したクラックを起点として腐食が進行したことによるものと考えられる。これと同様な結果は電池9および電池18でも見られた。極板が電解液に浸漬されない構成で製造格子体を用いた電池13, 14および15については極板の下部が電解液に浸漬された電池4, 5および6に見られたような格子体下部の著しい腐食は見られなかった。Snを含有する製造格子体は遊離の電解液を含まない電池には適当であるものの、本発明のような格子体の一部が電解液に浸漬した構成の電池においては極板の下部での格子体腐食が進行するので高温寿命特性が低下し、あまり適切ではない。

【0021】本発明例の電池1および2は表3に示したように優れた高率放電特性、過放電特性および高温寿命特性を同一構成で得られることがわかった。

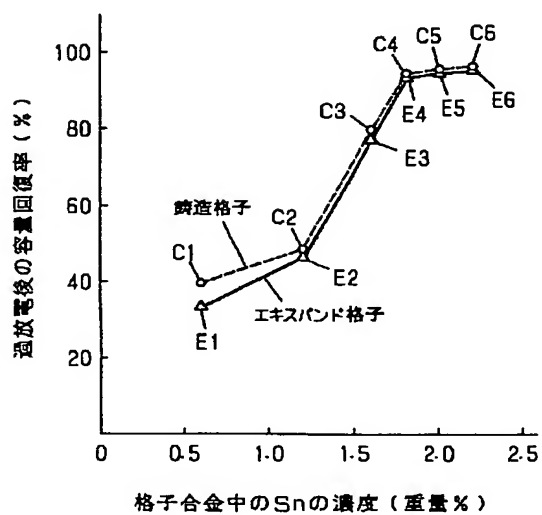
【0022】

【発明の効果】本発明によれば密閉形鉛蓄電池の優れた取り扱い性を維持しつつ優れた高率放電特性、過放電特性および高温寿命特性を備えた密閉形鉛蓄電池を得ることができて工業上極めて有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】格子体のSnの濃度と過放電回復性を示す図

【図1】



【図2】エキスパンド格子母材のSnの濃度と格子骨切れおよび格子骨結節部でのクラックの発生率を示す図

【図2】

